



特許願(A)

昭和 売年 / 月 日
特許庁長官 齋藤英輔殿

1. 発明の名称

チタンサンカブリュウモウケンタクナガ
窒素酸化物除去用触媒

2. 発明者

アンドウ・シンドウ・エイ・ガイ
神奈川県横浜市北区西深岸

田 煙 洋 (はかき名)

3. 特許出願人

神奈川県横浜市神奈川区宮町2番地
(399) 日産自動車株式会社
代表者 岩崎忠雄

4. 代理人

居所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
坂山ビルディング7階 電話 (561) 2241番 (代)

(5925) 氏名 井理士 杉 村 晓 秀
(はかき名)

明細書

1. 発明の名称 窒素酸化物除去用触媒

2. 特許請求の範囲

次の一般式

$L_{0.7} Rh_{\alpha} A_{0.5} Co_{0.2} Pd_{\beta} Ru_{0.4} O_3 - \tau$
(但し $\alpha + \beta = 0.2$, $0.1 \leq \alpha \leq 0.2$, $0 \leq \beta \leq 0.1$,
 $0 \leq \tau \leq 0.4$, LはLaまたはYの単離または複数元素、AはFeまたはNiの単離または複数元素)で表わされる複合酸化物から成ることを特徴とする
窒素酸化物除去用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は排気ガス、特に自動車の排気ガス中の窒素酸化物の除去に好適な窒素酸化物除去用触媒に関するものである。

最近の自動車の排気ガス規制において、排気ガス中の窒素酸化物を除去する方法の一つとして触媒を用いる方法が考案されている。これまで白金系金属、金属酸化物などの触媒が最も多く研究されているが、これ等の触媒は欠点が多く、実用に供する程度に性能の良い触媒は開発されていない。

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑮ 特開昭 51-91890

⑯ 公開日 昭51. (1976) 8. 12

⑰ 特願昭 50-11856

⑯ 出願日 昭50. (1975) 1. 30

審査請求 未請求 (全4頁)

序内整理番号

6518 4A
7205 4A
6741 32

⑯ 日本分類

13(1)G11
13(2)A11
13(1)D11

⑮ Int. Cl²

B01J 20/76II
B01J 20/46
B01D 53/34
F01N 3/14

例えば白金系金属触媒は自動車の燃料に含まれる等による被毒が著しく、また金属酸化物は酸化還元気、あるいは還元還元気で用いられる場合、時間の経過と共に触媒自身がその環境により変化してしまう欠点を有する。最近これらの環境に弱い触媒の代り、ペロブスカイト型の結晶構造を有する金属の複合酸化物を触媒として用いる方法が考案されている。これらの触媒は各種環境に強いという利点はあるが、窒素酸化物の除去という点で未だ十分の性能を有するものはない。

本発明の目的は上記従来の触媒の欠点を無くし、窒素酸化物の除去率が高く且つ寿命の長い排気ガス用の窒素酸化物除去用触媒を提供せんとするにある。

この為本発明の触媒は次の一般式、

$L_{0.7} Rh_{\alpha} A_{0.5} Co_{0.2} Pd_{\beta} Ru_{0.4} O_3 - \tau$
(但し $\alpha + \beta = 0.2$, $0.1 \leq \alpha \leq 0.2$, $0 \leq \beta \leq 0.1$,
 $0 \leq \tau \leq 0.4$, Lはランタン Laまたはイットリウム Yの単離または複数元素、Aは鉄 Feまたはニッケル Niの単離または複数元素)で表わされる複合酸

化物から構成されることを特徴とする。

すなわち本発明の窒素酸化物の除去に好適な触媒はランタンまたはイットリウムの単独または複数元素と、ロジウムと、ニフケルまたは鉄の単独または複数元素と、コバルトと、パラジウムと、ルテニウムとのペロアスカイト系の結晶構造を有する複合酸化物より成る。

上記本発明の触媒の組成において、ロジウムとパラジウムは組合を変え得るがロジウムのはが0.1未満になると耐久性が劣るので不適当である。酸素においては、 α が0.4以上になると酸素が少くなり、触媒活性が劣る。また α は負すなわち酸素が α 以上になることは実験では存在しなかつた。

本発明の触媒はアルミナ等の耐火物からなるペレット状担体またはハニカム状担体に付着させて用いることが望ましい。担体に付着させる方法はかかる触媒の組成の金属の水溶性化合物の混合水溶液に担体を含浸し、乾燥し、空気中で焼成する方法が良好な触媒を提供する。また従来の製造方法である先に当該触媒組成物を形成せしめた後結

着剤を用いて担体に付着させると、生成した触媒の性能が前述の方法で製造した触媒の性能より悪い。

担体に触媒を構成する金属の水溶液を付着させる際最初にランタンまたはイットリウムの単独または両者を混合し、その水溶液をつくつて担体に付着させ、焼成することにより担体にランタンまたはイットリウムの酸化物を形成する。しかる後他の金属の化合物の水溶液をつくり、ランタンおよび/またはイットリウムと同様の方法で担体に付着させて焼成することにより触媒を製造する方法は一層好ましい方法である。

本発明を次の実験例および参考例により説明する。

実験例 1

硝酸ランタン 24.239 g, 硝酸ロジウム 2.312 g, 硝酸第1鉄 8.088 g, 硝酸ニフケル 5.810 g, 硝酸コバルト 4.670 g, 塩化パラジウム 1.420 g, 三塩化ルテニウム 8.380 g を適量の蒸留水に溶解し、穂やかに蒸発乾固した。生成物をメノウ乳鉢にてよくす。

り混ぜ水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した後、空気雰囲気中 870°C で 1.5 時間か焼して酸化物の粉末を得た。生成物は La_{0.7}Rh_{0.1}Fe_{0.25}Ni_{0.25}Co_{0.2}Pd_{0.1}Ru_{0.4}O_{3- α} と同様の解析図を示した。

上記組成の高活性な触媒を得るために下記に述べるような調製方法を行なつた。

見掛け体積 600 ~ 650 mL のハニカム状担体にアルミナコーティング液槽を用いてアルミナコーティングした（アルミナコーティング液槽はアルミナ分として刃歯量を含むアルミナゾルにアーチアルミナ粉末をアルミナゾルに対し重量比では 1 ~ 4.7 に混合したもの）をボールミルで攪拌して製造した。このアルミナコーティングされたハニカム状担体を 80°C で 4 時間程度乾燥した後空気雰囲気中 650°C で 3 時間か焼した。

硝酸ランタン 24.230 g を蒸留水 360 mL に溶解し、上記のハニカム状担体をランタン溶液に含浸し、乾燥後空気雰囲気中 750°C で 1.5 時間か焼してハニカム状担体上にランタン酸化物を得た。

次に上記処理した担体を、蒸留水 360 mL 中に硝

酸ロジウム 2.312 g, 硝酸第1鉄 8.088 g, 硝酸ニフケル 5.810 g, 硝酸コバルト 4.670 g, 塩化パラジウム 1.420 g, 三塩化ルテニウム 8.380 g を含有する溶液に浸漬含浸し、引きあげた後還元性ガス（強化水素）中にしばらく放置（2 mL/min で 3 分程度）した後、水素雰囲気中 550°C にて 3 時間か焼した。この様に処理した担体を空気雰囲気中 870°C で 1.5 時間焼成して次の組成

$La_{0.7}Rh_{0.1}Fe_{0.25}Ni_{0.25}Co_{0.2}Pd_{0.1}Ru_{0.4}O_{3-\alpha}$ を有する触媒を得た。

実験例 2

見かけ体積 600 ~ 650 mL のセラミックスハニカム状担体に実験例 1 と同様にアルミナコーティング液をコーティングし、約 80°C 程度で約 4 時間乾燥した後、空気雰囲気中 650°C で 3 時間か焼して担体を得た。

次に蒸留水 360 mL に硝酸イットリウム (24.410 g) を溶解し、上記担体を含浸し、空気雰囲気中 750°C で 1.5 時間か焼し、イットリウムの酸化物を得た。生成したイットリウム酸化物をさらに蒸留水 360 mL

中性硝酸ロジウム 3.2009, 硝酸第 1 鉄 11.1899, 硝酸ニッケル 8.0389, 硝酸コバルト 6.4649, 塩化パラジウム 1.9639 および三塩化ルテニウム 11.5939 を含有する溶液に浸漬、含浸した後、硫酸水素雰囲気中 (2L/min程度) にしばらくさらした。然る後水素雰囲気中 550°C で 3 時間か焼した後、空気雰囲気中 870°C で 1.5 時間焼成して触媒を得た。生成した触媒の組成は

$\text{Y}_{0.7}\text{Rh}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.2}\text{Pd}_{0.1}\text{Ru}_{0.4}\text{O}_3 - \gamma$
であつた。

実験例 3

見掛け容積 600 ~ 650 mL のセラミックスハニカム状粗体に実験例 1 と同様にアルミニナコーティング液をコーティングし、約 80°C で約 8 時間乾燥した後、空気雰囲気中 650°C で 3 時間か焼して粗体を得た。

次に蒸留水 360 mL に硝酸イットリウム 2.4109, 硝酸ロジウム 3.2009, 硝酸第 1 鉄 11.1899, 硝酸ニッケル 8.0389, 硝酸コバルト 6.4649, 塩化パラジウム 1.9639 および三塩化ルテニウム 11.5939 を

含有する溶液に上記粗体を浸漬、含浸し、取り出した後、硫酸水素中 (2L/min) にさらし、各元素を硫酸物として固定した。然る後実験例 2 と同様に処理して実験例 2 と同様の触媒を得た。

参考例

硝酸ストロンチウム Sr (NO₃)₂ 0.98, 硝酸コバルト Co(NO₃)₂ · 6H₂O 6.19, 硝酸ランタン La(NO₃)₃ · 6H₂O 7.39 を蒸留水に溶解し、その後に蒸発乾固した。生成物をメノウ乳鉢ですりつぶし、空気中 660°C で 2 時間焼成した。かかる操作で得られたものを平均粒度 3 μm になるよう粉碎し、結着材とアルミナソルを混合しハニカム状粗体にコーティングしさらに常法により焼成した。生成した触媒は Sr_{0.2}La_{0.8}CoO₃ なる組成を有した。

比較例

実験例 1 および 2 と従来法で製造した従来の触媒組成物である参考例の各触媒を、一酸化窒素 500ppm, 硫化水素 500ppmc, 一酸化炭素 1.5%, 水 10.0%、廃熱窒素からなるガスを用いて性能評価を行つた。活性能評価は触媒完成時と耐久試験後

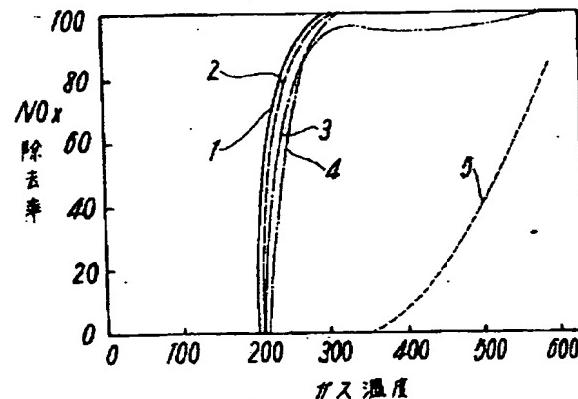
すなわち自動車のエンジンの排気管に触媒を取り付け 5 万 km 走行に相当する期間経過後再度性能を評価した。その結果を添付図に示す。但し参考例の触媒は活性が悪く、耐久試験は行わなかつた。

添付図面中曲線 1 および 2 はそれぞれ実験例 1 で得た触媒の初期性能および耐久後性能を示し、曲線 3 および 4 はそれぞれ実験例 2 で得た触媒の初期性能および耐久後性能を示し、曲線 5 は参考例で得た触媒の初期性能を示す。実験例 3 も実験例 1, 2 とほぼ同様の性能を示した。

この評価試験でも明らかにならかに、本発明の触媒は窒素化物の除去性能が良く、しかも耐久性が良好であり、排気ガス処理用触媒として極めて有用である。

図面の簡単な説明

添付図面は実験例 1 および 2 並びに参考例の触媒の評価試験結果を示す曲線図である。



5. 添附書類の目録

- (1) 明細書 1通
- (2) 図面 1通
- (3) 特許原本 1通
- (4) 授任状 1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

神奈川県横浜市金沢区大浦町4-14-9
日本 レイ・テクニコ
米重善雄

神奈川県横浜市磯子区中原3-3-20
スギムラシロウイチロウ
杉村秀一郎

(2) 代理人

居所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
慶山ビルディング7階 電話(581)2241番(代表)
(7205) 氏名 斎理士 杉村興作

BEST AVAILABLE COPY